

00/529782

DOCKET NO.: 268090US0PCT

JC17 Rec'd PCT/PTO 30 MAR 2005

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Rainer DYLLICK-BRENZINGER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/11145

INTERNATIONAL FILING DATE: October 9, 2003

FOR: ALKYLDIKETENE-CONTAINING AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS, THEIR PREPARATION AND THEIR USE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

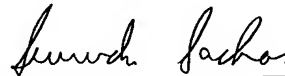
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 48 879.7	18 October 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/11145. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

10 / 529782

10 MAR 2005

PCT/EP 03 / 11145

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP03/11145

REC'D 28 NOV 2003

WIPO.

PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

102 48 879.7

**Anmeldetag:**

18. Oktober 2002

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

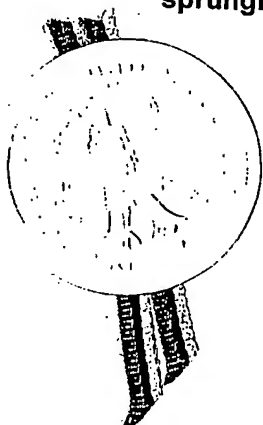
**Bezeichnung:**

Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

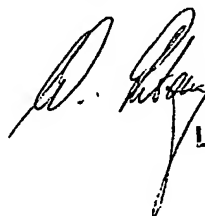
**IPC:**

C 08 F, D 21 H, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.



München, den 2. September 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

  
Lehmann

A 9161  
03/00  
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

## Patentansprüche

1. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen, da-  
5 durch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch Minie-  
mulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch  
ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkyldiketenen.
2. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach  
10 Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind  
durch Emulgieren einer organischen Phase, die
  - mindestens ein Alkyldiketen und
  - mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes15 Monomer  
gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels  
in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierver-  
fahren unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchen-  
20 gröÙe der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm,  
wobei mindestens eine der beiden Phasen zusätzlich einen Ra-  
dikale bildenden Polymerisationsinitiator enthält oder ein  
Polymerisationsinitiator zur Miniemulsion zugesetzt wird, und  
Polymerisieren der Monomeren der Miniemulsion.
- 25 3. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach  
Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die  
organische Phase durch Einwirkung von Ultraschall oder mit  
Hilfe von Hochdruckhomogenisatoren in der wässrigen Phase  
30 emulgiert.
4. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach  
einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die  
organische Phase zusätzlich eine nichtpolymerisierbare hydro-  
35 phobe Verbindung enthält.
5. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach  
einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die  
organische Phase aus einer Lösung, einer binären oder polynä-  
40 ren Mischung und/oder einer Dispersion besteht, die
  - mindestens ein C14- bis C22-Alkyldiketen,

## 2

- 5 - mindestens ein Monomer aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, Acrylnitril und Methacrylnitril, und
- 10 - mindestens einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol mit 10 bis 24 C-Atomen, hydrophobe Polymere mit Molmassen Mw <10000, Tetraalkylsilane und/oder Mischungen der genannten Verbindungen

enthält.

- 15 6. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase aus einer Lösung besteht, die

- 20 - Stearyldiketen, Palmityldiketen und/oder Behenyldiketen, Styrol, n-Butylacrylat, sec.-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Vinylacetat und
- 25 - Hexadecan, Olivenöl, Polystyrol mit einer Molmasse Mw von 500 bis 5000, Siloxane mit einer Molmasse Mw von 500 bis 5000, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol und/oder Behenylalkohol

enthält.

- 30 7. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase aus einer Lösung besteht, die

- 35 - Stearyldiketen und/oder Palmityldiketen und Styrol, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und/oder Acrylnitril

enthält.

- 40 8. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase zusätzlich hydrophile Monomere in einer solchen Menge enthält, dass die entstehenden Copolymerisate in Wasser bei einer Temperatur von 20°C und einem pH von 2 eine
- 45 Löslichkeit von höchstens 50 g/l, vorzugsweise von höchstens 1 g/l haben.

## 3

9. Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als hydrophile Monomere mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, Vinylether, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und/oder Maleinsäureanhydrid einsetzt.
10. Verfahren zur Herstellung von Alkyldiketene enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben Monomeren in Gegenwart von Alkyldiketen durchführt.
11. Verfahren zur Herstellung von Alkyldiketene enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man eine organische Phase, die
- mindestens ein Alkyldiketen und
  - mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer
- gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgiervverfahren unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm emulgiert, wobei mindestens eine der beiden Phasen zusätzlich einen Radikale bildenden Polymerisationsinitiator enthält oder ein Polymerisationsinitiator zur Miniemulsion zugesetzt wird, und die Monomeren der Miniemulsion anschließend polymerisiert.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase zusätzlich mindestens eine nichtpolymerisierbare hydrophobe Verbindung enthält.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase aus einer Lösung, einer binären oder polynären Mischung und/oder einer Dispersion besteht, die
- mindestens ein C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyldiketen und
  - mindestens ein Monomer aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und ein-

## 4

wertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, Acrylnitril und Methacrylnitril

enthält.

5

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase aus einer Lösung besteht, die

- 10     - Stearyldiketen und/oder Palmityldiketen und  
       - Styrol, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und/oder Acrylnitril

enthält.

15

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase als nichtpolymerisierbare hydrophobe Verbindung einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol mit 10 bis 24 C-Atomen, hydrophobe Polymere mit Molmassen Mw <10000, Tetraalkylsilane und/oder Mischungen der genannten Verbindungen enthält.

20

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Phase eine oberflächenaktive anionische Verbindung enthält.

25

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Phase als oberflächenaktive Mittel Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylsulfat, Natriumhexadecylsulfat, Natriumdioctylsulfosuccinat und/oder mindestens ein Additionsprodukt von 15 bis 50 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohols enthält.

30

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase zusätzlich hydrophile Monomere in einer solchen Menge enthält, dass die entstehenden Copolymerisate in Wasser bei einer Temperatur von 20°C und einem pH von 2 eine Löslichkeit von höchstens 50 g/l, vorzugsweise von höchstens 1 g/l haben.

35

40

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man als hydrophile Monomere mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, Vinyl-  
ether, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfon-  
säure, Styrolsulfonsäure, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylme-

45

## 5

thacrylat, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und/oder Maleinsäureanhydrid einsetzt.

20. Verwendung der Alkyldiketene enthaltenden wässrigen Polymer-  
5 dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 9 als Leimungsmittel für Papier, als Hydrophobierungsmittel für Leder, natürliche und/oder synthetische Fasern und Textilien.

10

15

20

25

30

35

40

45

Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung durch Emulgieren von Alkyldiketenen in Wasser in Gegenwart von Stabilisato-  
10 ren unter Einwirkung von Scherkräften, und Verwendung der so erhältlichen wässrigen Alkyldiketendispersionen als Leimungsmittel für Papier, als Hydrophobierungsmittel für Leder, natürliche und/oder synthetische Fasern und Textilien.

15 Wässrige Alkyldiketendispersionen und Verfahren zu ihrer Herstellung durch Emulgieren von geschmolzenen Alkyldiketenen in Wasser in Gegenwart von kationischer Stärke und einem anionischen Dispergiermittel als Stabilisator unter Einwirkung von Scherkräften sind bekannt, vgl. US-A-3,223,544.

20

Aus der WO-A-94/05855 sind Papierleimungsmittelmischungen bekannt, die erhältlich sind durch Mischen einer wässrigen Suspension einer aufgeschlossenen kationischen Stärke mit feinteiligen, wässrigen Polymerdispersionen, die Leimungsmittel für  
25 Papier sind, und Emulgieren von Alkyldiketenen in dieser Mischung bei Temperaturen von mindestens 70°C.

Aus der WO-A-96/31650 sind Mischungen von Papierleimungsmitteln aus wässrigen Dispersionen von Alkyldiketenen und feinteiligen,  
30 wässrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, bekannt. Die Alkyldiketene werden in Gegenwart von kationischer Stärke mit einem Amylopektingehalt von mindestens 95 Gew.-% als Stabilisator in Wasser emulgiert. Die Polymerdispersionen werden beispielsweise durch Copolymerisieren von (a)  
35 Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, (b) Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern von einwertigen gesättigten C3- bis C8-Alkoholen und gegebenenfalls (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren nach Art einer Emulsionspolymerisation in einer wässri-  
40 gen Lösung einer abgebauten Stärke als Schutzkolloid hergestellt.

Aus der WO-A-00/23651 sind wässrige, anionisch eingestellte Leimungsmitteldispersionen bekannt, die beispielsweise durch Dispergieren von Alkyldiketenen in Gegenwart von anionischen  
45 Dispergiermitteln als alleinigem Stabilisator in Wasser erhältlich sind.



## 2

Die Teilchengrößen der Alkyldiketene in den bekannten wässrigen Alkyldiketendispersionen betragen beispielsweise 0,5 bis 5 µm.

Außerdem ist die Herstellung von Miniemulsionen bekannt. Hierunter werden besonders feinteilige Emulsionen von hydrophoben Monomeren in Wasser verstanden. Die Teilchengröße der in der wässrigen Phase emulgierten Monomeren liegt im Nanometer-Bereich, z.B. bei 5 bis 500 nm. Um beispielsweise eine Miniemulsion von Styrol in Wasser herzustellen, läßt man zur Homogenisierung auf eine Mischung aus Styrol, einem oberflächenaktiven Mittel wie Natriumdodecylsulfat und einem hydrophoben Bestandteil wie Hexadecan oder Olivenöl, Ultraschall einwirken. Man erhält auf diese Weise stabile Miniemulsionen von Styrol in Wasser mit einem mittleren Teilchendurchmesser des emulgierten Styrols von beispielsweise 78 bis 102 nm, vgl. K. Landfester, Macromol. Rapid Commun. Vol. 22, 896 - 936 (2001). Diese Emulsionen können im Idealfall unter Erhalt der Teilchengröße der emulgierten Monomertröpfchen zu Polymerlatizes polymerisiert werden. Bei der Miniemulsionspolymerisation ist es möglich, wasserunlösliche Verbindungen wie Alkydharze oder Pigmente in die entstehenden Latices einzuarbeiten.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Leimungsmitteldispersionen auf Basis von Alkyldiketen zur Verfügung zu stellen. Darüber hinaus soll die Haftung von Tonern auf Papieren verbessert werden, die mit solchen Dispersionen geleimt wurden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Alkyldiketene enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkyldiketen.

Solche Polymerdispersionen sind erhältlich durch Emulgieren einer organischen Phase, die

35

- mindestens ein Alkyldiketen und
- mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer

gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierv Verfahren unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm, wobei mindestens eine der beiden Phasen zusätzlich einen Radikale bildenden Polymerisationsinitiator enthält oder ein Polymerisationsinitia-

45

## 3

tor zur Miniemulsion zugesetzt wird, und Polymerisieren der Monomeren der Miniemulsion.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Alkyldiketene enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen, wobei man die Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben Monomeren in Gegenwart von Alkyldiketen durchführt. Hierbei geht man beispielsweise so vor, dass man eine organische Phase, die

10

- mindestens ein Alkyldiketen und
- mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer

15 gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgiervorgänge unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm emulgiert, wobei mindestens eine der beiden Phasen vor der Emulgierung zusätzlich einen Radikale bildenden Polymerisationsinitiator enthält  
20 oder ein Polymerisationsinitiator zur Miniemulsion zugesetzt wird, und die Monomeren der Miniemulsion anschließend polymerisiert.

25 Die bevorzugten erfindungsgemäßen Polymerdispersionen sind dadurch erhältlich, dass man eine organische Phase einsetzt, die aus einer Lösung, einer binären oder polynären Mischung und/oder einer Dispersion besteht, die

- 30 - mindestens ein C14- bis C22-Alkyldiketen,  
- mindestens ein Monomer aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C<sub>2</sub>- bis C<sub>28</sub>-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, Acrylnitril und Methacrylnitril, und  
35 - mindestens einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol mit 10 bis 24 C-Atomen, hydrophobe Polymere mit Molmassen Mw <10000, Tetraalkylsilane und/oder Mischungen der genannten Verbindungen

40 enthält, in der wässrigen Phase unter Bildung einer Miniemulsion emulgiert und sie anschließend Polymerisationsbedingungen unterwirft, um die darin emulgierten Monomeren zu polymerisieren. Besonders bevorzugt sind solche Alkyldiketene enthaltende wässrige Dispersionen, bei deren Herstellung man als organische Phase von  
45 einer Lösung ausgeht, die

- Stearyldiketen, Palmyldiketen und/oder Behenyldiketen,

## 4

- Styrol, n-Butylacrylat, sec.-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Vinylacetat und
- Hexadecan, Olivenöl, Polystyrol mit einer Molmasse Mw von 500 bis 5000, Siloxane mit einer Molmasse Mw von 500 bis 5000, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol und/oder Behenylalkohol

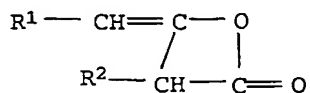
enthält. Von besonderem Interesse sind dabei solche Alkyldiketene  
 10 enthaltende wässrige Polymerdispersionen, bei deren Herstellung als organische Phase eine Lösung eingesetzt wird, die

- Stearyldiketen und/oder Palmityldiketen und
- Styrol, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und/oder Acrylnitril

enthält.

Von Interesse sind außerdem Alkyldiketene enthaltende wässrige  
 20 Polymerdispersionen, zu deren Herstellung man von einer organischen Phase ausgeht, die zusätzlich hydrophile Monomere in einer solchen Menge enthält, dass die entstehenden Copolymerisate in Wasser bei einer Temperatur von 20°C und einem pH von 2 eine Löslichkeit von höchstens 50 g/l, vorzugsweise von höchstens 10 g/l  
 25 und insbesondere höchstens 1 g/l haben. Als hydrophile Monomere verwendet man dabei beispielsweise mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, Vinylether, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrol-  
 30 sulfonsäure, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat und/oder Maleinsäureanhydrid. Bevorzugt eingesetzte hydrophile Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

35 Alkyldiketene sind bekannte Verbindungen. Sie werden beispielsweise aus Carbonsäurechloriden durch Chlorwasserstoffabspaltung mit tertiären Aminen hergestellt. C14- bis C22-Alkyldiketene werden beispielsweise in der zum Stand der Technik genannten WO-A-96/31650, Seite 3, Zeilen 31 bis 46, beschrieben. Die Alkyldiketene können beispielsweise mit Hilfe folgender Formel beschrieben werden:



## 5

in der die Substituenten R1 und R2 für C4- bis C20-Alkyl stehen. Von besonderem technischen Interesse sind Stearyldiketen, Palmityldiketen und Behenyldiketen.

- 5 Die Miniemulsionspolymerisation ist beispielsweise in der eingangs genannten Literaturstelle Macromol. Rapid Commun., Vol. 22, 896 bis 933 (2001) ausführlich beschrieben. Das wesentliche Merkmal dieses Polymerisationsverfahrens besteht darin, dass man eine organische Phase besonders feinteilig in einer wässrigen Phase
- 10 verteilt, die ein oberflächenaktives Mittel zur Stabilisierung der Emulsion enthält. Der mittlere Teilchendurchmesser der in der wässrigen Phase emulgierten Teilchen liegt beispielsweise in dem Bereich von 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm und insbesondere bei 50 bis 100 nm. Bei der Miniemulsionspolymerisation
- 15 ändert sich die Teilchengröße der emulgierten Teilchen während der Polymerisation praktisch nicht, so dass die mittlere Teilchengröße der Polymeren, die in den wässrigen Polymerdispersionen vorliegen, ebenfalls in dem für die emulgierte organische Phase angegebenen Bereich liegt. Neben der reinen Miniemulsionspolymerisation wird in der Praxis als Konkurrenzreaktion auch eine Emulsionspolymerisation beobachtet.
- 20

- Derart kleine Teilchengrößen von höchstens 500 nm erreicht man, wenn man die zur Herstellung der Emulsion eingesetzte organische
- 25 Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierverfahren emulgiert. Solche Verfahren sind bekannt. Sie werden beispielsweise ausführlich beschrieben von H. Schubert et al., in Mischen und Rühren - Grundlagen und moderne Verfahren für die Praxis, VDI-Tagung, 23./24.11.1988, Baden-Baden, unter Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Emulgiertechnik. Bei den mechanischen Emulgierverfahren werden als Apparaturen beispielsweise Hochdruckhomogenisatoren, Ultraschall erzeugende Vorrichtungen, Microfluidizer, Rotor-Stator-Apparate, Taylor-Reaktoren, Cuette-Zellen, Strahldüsen und mit Membrantechnik arbeitende Apparaturen eingesetzt. Das wesentliche Prinzip dieser Vorrichtungen beruht darauf, dass in ihnen
- 35 kurzfristig hohe Scherfelder aufgebaut werden. Das Emulgieren der organischen Phase in der wässrigen Phase erfolgt vorzugsweise mit Hilfe von Ultraschall erzeugenden Vorrichtungen oder mit Hilfe von Hochdruckhomogenisatoren.

40

- Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere, die nach Art einer Miniemulsionspolymerisation polymerisiert werden können, sind beispielsweise Monomere aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C2- bis C28-Olefine, Ester aus monoethylenisch
- 45 ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C1- bis C18-Carbonsäuren, Acrylnitril und Methacrylnitril. Bevorzugt ver-

## 6

wendete Monomere aus dieser Gruppe sind Styrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat und Acrylnitril oder Mischungen dieser Monomeren.

- 5 Die hydrophoben Monomeren können zur Modifizierung der Eigenschaften der entstehenden Minipolymerdispersionen gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen an hydrophilen Monomeren eingesetzt werden. Die hydrophilen Monomeren werden jedoch höchstens in einer solchen Menge eingesetzt, dass die entstehenden Copolymerisate in Wasser bei einer Temperatur von 20°C und einem pH von 2 eine Löslichkeit von höchstens 10 g/l, vorzugsweise 1 g/l haben. Geeignete hydrophile Verbindungen gehören beispielsweise zu der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, Vinylether, 15 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrol-sulfonsäure, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und/oder Maleinsäureanhydrid. Bevorzugte hydrophile Monomere sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinyl-sulfonsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure. 20

Die hydrophoben Monomeren können auch gegebenenfalls zusammen mit Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, z.B. Divinylbenzol,

- 25 Butadien, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid, Hexandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Diallylether, Triallylamin und/oder Allylacrylat. Diese Verbindungen werden bekanntermaßen als Vernetzer bei Polymerisationsreaktionen verwendet. Sie führen 30 auch bei der Miniemulsionspolymerisation zu einer Vernetzung der aus den obengenannten hydrophoben Monomeren und den gegebenenfalls eingesetzten hydrophilen Monomeren entstehenden Polymerisate. Falls Vernetzer mitverwendet werden, so beträgt die Menge an Vernetzer beispielsweise 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,01 bis 1 35 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren. Die Vernetzer können je nach Löslichkeit zu der wässrigen oder der organischen Phase auf einmal, portionsweise oder in Zulauffahrweise dosiert werden. Man kann sie auch der Miniemulsion vor oder während der Polymerisation zusetzen.

40

Eine weitere Variation der Eigenschaften der Polymeren kann dadurch erzielt werden, dass man die Miniemulsionspolymerisation in Gegenwart von Reglern durchführt. Dazu gibt man vorzugsweise zur organischen Phase vor der Emulgierung oder zur Miniemulsion zu

- 45 Beginn der Polymerisation oder während der Polymerisation mindestens einen Regler auf einmal, in Portionen oder in Zulauffahrweise zu. Falls Regler eingesetzt werden, betragen die Mengen

## 7

beispielsweise 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren.

Um eine Miniemulsion zu stabilisieren, verwendet man bei der Herstellung dieser Emulsionen gegebenenfalls eine nichtpolymerisierbare hydrophobe Verbindung, z.B. einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol mit 10 bis 24 C-Atomen, hydrophobe Polymere mit Molmassen  $M_w < 10000$ , Tetraalkylsilane und/oder Mischungen der genannten Verbindungen. Beispiele für solche Stabilisatoren sind Hexadecan, Olivenöl, Polystyrol mit einer Molmasse  $M_w$  von 500 bis 5000, Siloxane mit einer Molmasse  $M_w$  von 500 bis 5000, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol und/oder Behenylalkohol.

Die organische Phase, die zur Herstellung der Miniemulsionen in der wässrigen Phase emulgiert wird, enthält beispielsweise 45 bis 95, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Monomeren und gegebenenfalls andere Monomere sowie 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines Alkyldiketen. Falls erforderlich, kann die organische Phase 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% einer nichtpolymerisierbaren hydrophoben Verbindung enthalten.

Die wässrige Phase, die zur Herstellung der Miniemulsionen eingesetzt wird, besteht aus Wasser und enthält gegebenenfalls ein oberflächenaktives Mittel, das die bei der Emulsion der organischen Phase in der wässrigen Phase gebildeten feinteiligen Monomertröpfchen stabilisiert. Das oberflächenaktive Mittel ist beispielsweise in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, in der wässrigen Phase, der organischen oder in beiden Phasen vorhanden. Es wird vorzugsweise vor dem Emulgieren zur wässrigen Phase zugegeben. Man kann prinzipiell alle oberflächenaktiven Mittel verwenden. Bevorzugt eingesetzte oberflächenaktive Mittel sind anionische Verbindungen. Beispiele für geeignete oberflächenaktive Mittel sind Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylsulfat, Natriumhexadecylsulfat, Natriumdioctylsulfosuccinat und/oder Additionsprodukte von 15 bis 50 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C12- bis C22-Alkohols.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die organische Phase aus einer Lösung, einer binären oder polynären Mischung und/oder einer Dispersion, die

- mindestens ein C14- bis C22-Alkyldiketen und
- mindestens ein Monomer aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C2- bis C28-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und einwertigen Alkoholen

## 8

mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C1- bis C18-Carbonsäuren, Acrylnitril und Methacrylnitril.

Falls die Monomeren in Gegenwart von Alkyldiketen nicht vollständig miteinander mischbar sind, entstehen binäre, ternäre oder polynäre Mischungen oder Dispersionen, die dann in der wässrigen Phase emulgiert werden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die organische Phase außer hydrophoben noch hydrophile Monomere enthält. Besonders bevorzugt wird eine Verfahrensweise, bei der 10 die organische Phase aus einer Lösung besteht, die

- Stearyldiketen und/oder Palmyldiketen und
- Styrol, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und/oder Acrylnitril

15

enthält.

Um die Polymerisation zu initiieren, gibt man meistens vor dem Emulgieren der organischen Phase in die wässrige Phase einen Initiator zu einer der beiden Phasen oder auch zu beiden Phasen. 20 Wenn man einen Initiator zur organischen Phase gibt, verwendet man vorzugsweise solche Initiatoren, die sich in der organischen Phase lösen, z.B. Lauroylperoxid. Die Auswahl der Initiatoren richtet sich nach der optimalen Polymerisationstemperatur. Bevorzugt wird jedoch die Zugabe von Initiatoren zur wässrigen Phase. 25 Hierfür verwendet man in der Regel wasserlösliche Starter, z.B. Wasserstoffperoxid oder Redoxsysteme, vorzugsweise aus Wasserstoffperoxid und einem Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, Aceton-Bisulfit-Addukte oder Natriumsulfit. Die 30 Menge an Initiatoren, die jeweils in einer der beiden oder in beiden Phasen eingesetzt wird, beträgt beispielsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

35 Die Teilchengröße der dispergierten Polymeren und der dispergierten Alkyldiketene in den erfindungsgemäßen Dispersionen beträgt beispielsweise 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm und liegt meistens in dem Bereich von 50 bis 100 nm.

40 Die erfindungsgemäßen Alkyldiketene enthaltenden Dispersionen werden als Leimungsmittel für Papier, als Hydrophobierungsmittel für Leder, natürliche und/oder synthetische Fasern und Textilien verwendet. Sie können sowohl bei der Masseleimung von Papier als auch bei der Oberflächenleimung von Papier eingesetzt werden. Man 45 kann mit den erfindungsgemäßen Dispersionen sämtliche Papiersorten und Papierprodukte wie Karton, leimen. Bevorzugtes Einsatzgebiet für die erfindungsgemäßen Dispersionen ist die Oberflächen-

leimung von Papier und Papierprodukten. Die damit geleimten Papiere haben gegenüber den Papieren, die allein mit herkömmlichen Alkyldiketendispersionen geleimt wurden, den Vorteil, dass sie eine ausgezeichnete Haftung für Toner auf Papieren haben, die für die Herstellung von Kopien in Kopiergeräten eingesetzt werden. Da Toner hervorragend auf diesen Papieren haften, können die Papiere auch mit Vorteil in Laserdruckern verwendet werden.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

Die Bestimmung des Leimungsgrades erfolgte nach Cobb60 gemäß DIN EN 20 535. Der HST-Wert wurde nach dem Hercules Sizing Test gemäß Tappi Norm T 530 ermittelt. Die Tintenschwimmzeit wurde gemäß DIN 53 126 mit einer Papierprüftinte blau durchgeführt.

Der mittlere Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen der Polymerdispersionen wurde sowohl durch Fraunhofer-Beugung mit einem Coulter Gerät vom Typ LS 230 mit einem small volume module als auch durch Elektronen-Mikroskopie bestimmt.

Die Tonerhaftung auf Papieren wurde nach DIN V EN V 12 283 bestimmt, wobei die zu prüfenden Blätter gemäß DIN EN 20 187 klimatisiert wurden und die Bestimmung des Picking nach ISO 3 783 erfolgte.

#### Beispiel 1

Eine Lösung von 13,5 Teilen Stearyldiketen in 54 Teilen Styrol und 2,55 Teilen Hexadecan wurde mit 266 Teilen Wasser und 5,4 Teilen einer 15%igen wässrigen Natriumlaurylsulfatlösung versetzt und 8 Minuten mit einem Ultraschallfinger der Fa. Dr. Hilscher beschallt. Dabei entstand eine sehr feinteilige Emulsion, die über Stunden stabil war und eine Teilchengrößenverteilung mit einem Medianwert <100 nm aufwies. Man gab dann zu dieser Emulsion 0,26 Teile Ascorbinsäure und 1,55 Teile 30%iges Wasserstoffperoxid zu, heizte die Mischung unter Stickstoffspülung auf 70°C auf und rührte das Reaktionsgemisch 2,5 Stunden bei dieser Temperatur. Die Polymerisation war fast vollständig, was durch den Feststoffgehalt einer Probe gezeigt werden konnte (nicht-flüchtige Anteile bei 110°C = 19,4%). Zur Vervollständigung der Polymerisation erhöhte man die Temperatur des Ansatzes auf 85°C und rührte eine halbe Stunde nach. Dabei erhöhte sich der Feststoffanteil auf 20,1 %. Durch Filtration über ein 125 µm Sieb trennte man dann 0,3 Teile Feststoff ab und erhielt so eine stabile Polymerdispersion mit einem Teilchendurchmesser von <100 nm.



## 10

Die Polymermatrix dieser Dispersion hatte eine Molmasse von ca. 1 Million D (bestimmt mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie).

## Beispiel 2

5

Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man in Abwesenheit von Hexadecan arbeitete. Man erhielt ebenfalls eine stabile Dispersion. Der mittlere Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen betrug <100 nm.

10

## Beispiel 3

- 15 Eine Lösung von 13,5 Teilen Stearyldiketen in einer Mischung aus 27 Teilen Styrol und 27 Teilen n-Butylacrylat wurde mit 266 Teilen Wasser und 5,4 Teilen einer 15%igen Natriumlaurylsulfatlösung versetzt und 4 Minuten mit einem Ultraschallfinger der Fa. Dr. Hilscher beschallt. Dabei entstand eine sehr feinteilige Emulsion, die über Stunden stabil war. Man gab dann zu dieser Emulsion bei 30°C 0,26 Teile Ascorbinsäure und 1,55 Teile 30%iges
- 20 Wasserstoffperoxid und heizte das Reaktionsgemisch unter Stickstoffspülung auf 70°C auf. Bei dieser Temperatur setzte eine leicht exotherme Reaktion ein, wobei die Innentemperatur auf 73°C anstieg. Man rührte das Reaktionsgemisch 2,5 Stunden bei dieser Temperatur, steigerte die Temperatur danach auf 85°C und rührte es
- 25 noch 1 Stunde bei dieser Temperatur. Die Polymerisation war nach dieser Zeit fast vollständig (nichtflüchtige Anteile bei 110°C = 19,2%).

- 30 Durch Filtration über ein 125 µm Sieb trennte man dann 0,1 Teile Feststoff ab und erhielt so eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von <100 nm.

## Beispiel 4

- 35 Eine Lösung von 13,5 Teilen Stearyldiketen in 54 Teilen Styrol wurde mit 266 Teilen Wasser und 1,6 Teilen einer 50%igen wässrigen Lösung von Natriumdioctylsulfosuccinat versetzt und 4 Minuten mit einem Ultraschallfinger der Fa. Dr. Hilscher beschallt. Dabei entstand eine sehr feinteilige Emulsion, die über Stunden stabil
- 40 war. Man gab dann zu dieser Emulsion bei 30°C 0,26 Teile Ascorbinsäure und 1,55 Teile 30%iges Wasserstoffperoxid zu und heizte sie unter Stickstoffspülung auf 70°C auf. Bei dieser Temperatur setzte eine leicht exotherme Reaktion ein, wobei die Innentemperatur auf 73°C anstieg. Man rührte das Reaktionsgemisch 2,5 Stunden bei die-
- 45 ser Temperatur, steigerte die Temperatur danach auf 85°C und rührte die Mischung anschließend noch 1 Stunde bei dieser Temperatur. Die Polymerisation war nach dieser Zeit fast voll-

## 11

ständig (nichtflüchtige Anteile bei 110°C = 19,2%). Durch Filtration über ein 125 µm Sieb trennte man < 0,1 Teile Feststoff ab und erhielt so eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 64 nm.

5

## Beispiel 5

Eine Lösung von 27 Teilen Stearyldiketen in 40,5 Teilen Styrol wurde mit 266 Teilen Wasser und 5,4 Teilen einer 15%igen wässrigen Natriumlaurylsulfat-Lösung versetzt und 4 Minuten mit einem Ultraschallfinger der Fa. Dr. Hilscher beschallt. Dabei entstand eine sehr feinteilige Emulsion, die über Stunden stabil war. Man gab dann zu dieser Emulsion bei 40°C 0,7 Teile Lauroylperoxid, heizte die Mischung unter Stickstoffspülung auf 70°C auf und bestimmte nach 2 Stunden den Feststoffgehalt der Dispersion. Er betrug 15,1 %. Nach einer Reaktionszeit von weiteren 3 Stunden war der Feststoffgehalt auf 17,7% angestiegen. Durch Zugabe von weiteren 0,35 Teilen Lauroylperoxid und Erhöhung der Temperatur auf 85°C erhielt man nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde bei 85°C eine Dispersion mit einem Feststoffanteil von 17,9%. Durch Filtration über ein 125 µm Sieb trennte man 4,4 Teile Feststoff ab und erhielt so eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 100 nm. Die Teilchengrößenverteilung der Polymerdispersion war trimodal mit 2 weiteren sehr kleinen Maxima bei 300 und 500 nm.

## Beispiel 6

Eine Lösung von 13,5 Teilen Stearyldiketen in 13,5 Teilen Styrol, 13,5 Teilen n-Butylacrylat, 13,5 Teilen tert.-Butylacrylat und 13,5 Teilen Acrylnitril wurde mit 269,8 Teilen Wasser und 1,6 Teilen einer 50% igen wässrigen Sulfobernsteinsäurediisooctylester-Lösung versetzt und 4 Minuten mit einem Ultraschallfinger der Fa. Dr. Hilscher beschallt. Dabei entstand eine sehr feinteilige Emulsion, die über Stunden stabil war und eine Teilchengrößenverteilung mit einem Medianwert <100 nm aufwies. Man gab dann zu dieser Emulsion 0,26 Teile Ascorbinsäure und 1,55 Teile 30%iges Wasserstoffperoxid und heizte sie unter Stickstoffspülung auf 70°C auf und hielt diese Temperatur 2 h bei. Anschließend wurde die Temperatur auf 85°C gebracht und dort 1 h gehalten. Die Polymerisation war fast vollständig, was durch den Feststoffgehalt einer Probe gezeigt werden konnte (nichtflüchtige Anteile bei 120°C/30 Min. = 17,9%). Zur Vervollständigung der Polymerisation wurden zu 170 Teilen der obigen Dispersion 0,065 Teile Ascorbinsäure und 0,4 Teile 30%iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugegeben und die Dispersion eine weitere Stunde bei 85°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Dabei erhöhte sich der Feststoffanteil auf 19,0 %. Durch

## 12

Filtration über ein 125 µm Sieb trennte man dann 0,1 Teile Feststoff ab und erhielt so eine Dispersion mit einem Teilchendurchmesser von <100 nm, der durch Fraunhofer-Beugung mit einem Coulter Gerät vom Typ LS 230 mit einem small volume module bestimmt wurde.

## Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man in Abwesenheit von Stearyldiketen arbeitete. Man erhielt eine Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 200 nm.

## Anwendungstechnische Beispiele

## 15 Beispiele 7 bis 18

Die nach den Beispielen und dem Vergleichsbeispiel hergestellten Mini-Dispersionen wurden jeweils als Oberflächenleimungsmittel getestet. Man stellte zunächst eine 10%ige Lösung einer Kartoffelstärke in Wasser her. Diese Stärkelösung wurde dann jeweils mit 2g/l bzw. 4g/l, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt, einer gemäß den Beispielen 1 bis 6 und dem Vergleichsbeispiel hergestellten Polymerdispersion versetzt und gemischt. Die so hergestellten Dispersionen wurden jeweils mittels einer Leim- presse auf ein ungeleimtes, holzfreies Papier, das ein Flächen- gewicht von 80 g/m<sup>2</sup> hatte, aufgetragen. Die vom Papier aufgenom- mene Leimungsmittel-Dispersion betrug ca. 60 - 62% des Blattge- wichts. Anschließend wurden die so behandelten Papiere getrock- net, 24h bei 50% Luftfeuchte klimatisiert und dann bezüglich der Leimung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

## Vergleichsbeispiele 2 bis 4

Die in Tabelle 1 angegebenen Produkte wurden nach der zu den Bei- spielen 7 bis 18 gegebenen Vorschrift auf Leimungswirkung unter- sucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1 - Leimungswirkung der Dispersionen

Ver- gleichs- Beispiel	Leimungsmittel	Menge Polymer [g/l]	Cobb 60 (g/m <sup>2</sup> )	Tinten- schwimmtest (Sekunden)	HST (Sekunden)
2	Stärke	-	125	0	0
3	Stärke/Basoplast 400DS	2	42	8	56
4	Stärke/Basoplast 400DS	4	28	32	265
5	Polymer erhalten gemäß Vergleichs-Beispiel 1	2	108	0	
6	Polymer erhalten gemäß Vergleichs-Beispiel 1	4	100	0	
Beispiel					
7	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 1	2	29		87
8	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 1	4	23		299
9	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 2	2	27		112
10	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 2	4	23		302
11	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 3	2	23	16	
12	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 3	4	22	36	
13	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 4	2	29	4	
14	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 4	4	22	35	
15	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 5	2	24	22	
16	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 5	4	21	40	
17	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 6	2	29	35	
18	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 6	4	27	50	

Basoplast®400DS ist ein Polymerleimungsmittel auf Basis eines Polymerisates von Styrol und n-Butylacrylat

Beispiele 19 bis 22

Zu einer 0,8%igen Slurry eines Gemisches aus Birken- und Kiefern-  
 5 sulfat in Wasser dosierte man 20% gemahlenes Calciumcarbonat,  
 bezogen auf Faserstoff. Anschließend wurden jeweils 0,5% einer  
 kationischen Maisstärke, die in Tabelle 2 angegebenen Leimungs-  
 mittel in den angegebenen Konzentrationen und 0,025 % eines Re-  
 tentionsmittels (anionisches Polyacrylamid) zugegeben. Aus den  
 10 jeweils erhaltenen Papierstoffen wurden in einem Rapid-Köthen-  
 Blattbildner Laborblätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup>  
 hergestellt, getrocknet, 24h bei 50% Luftfeuchte klimatisiert und  
 dann bezüglich der Leimung untersucht. Die Ergebnisse sind in Ta-  
 belle 2 angegeben.

15

Tabelle 2

	Vergl.- Beispiel	Leimungsmittel	Menge an Leimungsmittel [%]	Cobb 60 (g/m <sup>2</sup> )	HST (Sekun- den)
20	7	Stärke/Baso- plast2030LC	0,06	25	235
	8	Stärke/Baso- plast2030LC	0,1	22	415
	Beispiel				
25	19	Stärke/Polymer gemäß Beispiel 1	0,06	26	201
	20	Stärke/Polymer gemäß Beispiel 1	0,1	23	378
	21	Stärke/Polymer gemäß Beispiel 2	0,06	25	218
30	22	Stärke/Polymer gemäß Beispiel 2	0,1	22	409

Basoplast® 2030 LC ist ein Masseleimungsmittel auf Basis von  
 Stearydiketen

35

Anwendungstechnische Prüfung auf Tonerhaftung:

Die nach den Beispielen 1 bis 6 hergestellten Dispersionen wurden  
 jeweils als Mittel zur Verbesserung der Tonerhaftung getestet.

40 Man stellte zunächst eine 12%ige Lösung einer Kartoffelstärke in  
 Wasser her. Diese Stärkelösung wurde dann mit 4g/l, jeweils  
 bezogen auf den Feststoffgehalt, einer gemäß den Beispielen 1 bis  
 6 hergestellten Polymerdispersion versetzt und gemischt. Die so  
 hergestellten Präparationen (Dispersionen) wurden jeweils mittels  
 45 einer Leimpresse auf ein schwach geleimtes, holzfreies Papier,  
 das ein Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> und einen Cobb60 von 31g/m<sup>2</sup>  
 hatte, aufgetragen. Die vom Papier aufgenommene Menge an Lei-

15

Leimungsmittel-Dispersion betrug ca. 50-55% des Blattgewichts. Anschließend wurden die so behandelten Papiere getrocknet, 24h bei 50% Luftfeuchte klimatisiert und dann bezüglich der Tonerhaftung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

5

Außerdem wurde als Vergleichsbeispiel 9 eine 12%ige wäßrige Lösung einer Kartoffelstärke und als Vergleichsbeispiel 10 eine Präparation aus einer 12%igen wäßrigen Lösung von Kartoffelstärke mit einem Gehalt von 4 g/l, bezogen auf Polymer, an Basoplast®

10 400DS getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3 - Tonerhaftung der Dispersionen

15	Vergl.- Beispiel	Leimungsmittel	Menge Polymer [g/l]	Toner- haftung [%]
	9	Stärke	-	56
20	10	Stärke/Basoplast 400DS	4	65
	Beispiel			
	23	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 1	4	67
	24	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 2	4	72
	25	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 3	4	85
	26	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 4	4	75
	27	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 5	4	82
	28	Stärke/Polymer erhalten gemäß Beispiel 6	4	88

30

35

40

45

Alkyldiketene enthaltende wäßrige Polymerdispersionen, Verfahren  
zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

## 5 Zusammenfassung

Alkyldiketene enthaltende wäßrige Polymerdispersionen, die er-  
hältlich sind durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben  
monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkyldi-  
10 ketenen, Verfahren zur Herstellung solcher Polymer-  
dispersionen, und Verwendung der so erhältlichen Dispersionen als  
Leimungsmittel für Papier, als Hydrophobierungsmittel für Leder,  
natürliche und/oder synthetische Fasern und Textilien.

15

20

25

30

35

40

45